

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3528882 A1

⑤① Int. Cl. 4:
A61K 7/13
C 09 B 51/00
C 09 B 57/00

②① Aktenzeichen: P 35 28 882.5
②② Anmeldetag: 12. 8. 85
④③ Offenlegungstag: 20. 2. 86

17510 U.S. PTO
10/088062



DE 3528882 A1

Abhängig von...

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
13.08.84 LU 85 501

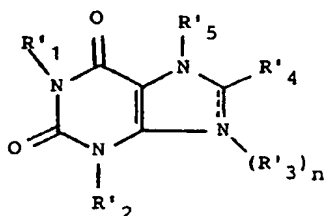
⑦① Anmelder:
L'Oreal, Paris, FR

⑦④ Vertreter:
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Grollier, Jean-Francois, Paris, FR; Cotteret, Jean,
Franconville, FR; Rosenbaum, Georges, Asnieres, FR

⑤④ Färbemittel für Keratinfasern und Färbeverfahren unter Verwendung dieser Mittel

Gegenstand der Erfindung ist ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in einem geeigneten Träger mindestens einen Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendiamin-Reihe in freier Form oder in Form eines Salzes enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es außerdem mindestens ein Xanthinderivat der folgenden allgemeinen Formel (II)



(II)

enthält, worin $n = 0$ oder 1 ist, $R'_3 = H$ ist und R'_1, R'_2, R'_4 und R'_5 Substituenten mit unterschiedlichen Bedeutungen darstellen, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in freier Form oder in Form eines Salzes vorliegt.

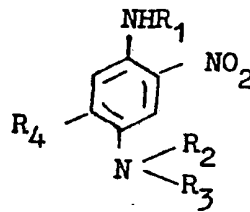
DE 3528882 A1

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in einem geeigneten Träger mindestens
 5 einen Nitro-Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendi-amin-Reihe der Formel (I)

10

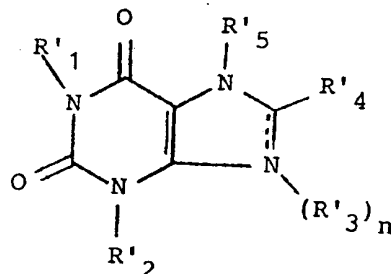


(I)

worin

- 15 R_1 ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β -Hydroxyethylrest bedeutet;
 R_2 einen β -Hydroxyethylrest bedeutet;
 R_3 ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest
 20 mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β -Hydroxyethylrest bedeutet;
 R_4 ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Halogengruppe bedeutet,
 25 wobei, falls R_4 nicht für ein Wasserstoffatom steht, R_3 ein Wasserstoffatom darstellt,
 in freier Form oder in Form eines Salzes enthält,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 daß es ferner mindestens ein Xanthinderivat der folgen-
 30 den allgemeinen Formel (II)

35



(II)

BAD ORIGINAL

1 worin

2.

n für 0 oder 1 steht;

R'₁ und R'₂ ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Niedrighydroxyalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten;

R'₃ ein Wasserstoffatom darstellt;

R'₄ ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Niedrigalkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet,

wobei R'₄ außerdem eine Oxogruppe bedeuten kann, wenn R'₁ = R'₂ = R'₅ = H und n = 1 sind,

R'₅ ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Niedrigmono- oder -polyhydroxyalkylrest, eine N-(2'-Hydroxy-ethyl)-N-methyl-3-amino-2-hydroxypropyl-Kette, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch einen Heterocyclus mit zwei identischen Heteroatomen, wie Stickstoff, oder mit zwei verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und insbesondere durch eine 1-Piperidinoethyl-, 1-Piperazinoethyl-, 4-Morpholinomethyl- oder 4-Morpholinoethylgruppe substituiert ist, eine Essigsäuregruppe oder eine Propan-3-sulfonsäuregruppe bedeutet; und

R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ und R'₅ nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen können, umfaßt,

wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entweder in freier Form oder in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vorliegen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Theophyl-

- 1 lin, Koffein, 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin und
Harnsäure, enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, da-
5 durch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allge-
meinen Formel (I) enthält, worin R_1 einen Methylrest,
 R_2 und R_3 einen β -Hydroxyethylrest und R_4 ein Wasser-
stoffatom bedeuten.
- 10 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen
Formel (I) enthält, worin R_1 und R_3 eine Methylgruppe,
 R_2 eine β -Hydroxyethylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom
bedeuten.
- 15 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen
Formel (I) enthält, worin R_1 , R_2 und R_3 eine β -Hydroxy-
ethylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 20 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen
Formel (I) enthält, worin R_1 und R_3 ein Wasserstoffatom,
 R_2 eine β -Hydroxyethylgruppe und R_4 eine Methylgruppe
25 bedeuten.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen For-
mel (I), die in freier Form oder in Form eines Salzes
30 vorliegt, im Mittel in einer Konzentration von 0,05 bis
5 Gew.% und vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.%, ausgedrückt
als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des
Mittels, vorhanden ist.

- 1 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen For-
mel (II), die in freier Form oder in Form eines Salzes
vorliegt, im Mittel in einer Konzentration von 0,1 bis
5 5 Gew.% und vorzugsweise von 0,3 bis 3 Gew.%, ausge-
drückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht
des Mittels, vorliegt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
10 gekennzeichnet, daß es mindestens eine Oxidationsbase
enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend
aus p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen und heterocycli-
schen Basen.
- 15 10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
daß es mindestens einen Kuppler enthält, der ausgewählt
ist aus der Gruppe, bestehend aus m-Phenylendiaminen,
m-Aminophenolen, m-Diphenolen und heterocyclischen Kupp-
lern.
- 20 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, da-
durch gekennzeichnet, daß es mindestens ein o-Phenylen-
diamin und/oder mindestens ein o-Aminophenol, gegebenen-
falls substituiert am Kern oder an den Aminfunktionen,
25 oder auch o-Diphenol enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da-
durch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Farbstoff-
Präkursor der Benzolreihe enthält, der am Kern minde-
30 stens drei Hydroxy-, Methoxy- und/oder Amino-Substituenten
aufweist.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, da-
durch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Farbstoff-
35 Präkursor der Naphthalinreihe enthält.

- 1 14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Indoanilin-, Indophenol- oder Indamin-Leucoderivat enthält.
- 5 15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Nitro-Direktfarbstoff enthält, der sich von denen der allgemeinen Formel (I) unterscheidet.
- 10 16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht-nitrierte Direktfarbstoffe und insbesondere mindestens einen Azo- oder Anthrachinon-Farbstoff enthält.
- 15 17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der geeignete Träger Wasser und/oder ein (oder mehrere) organische(s) Lösungsmittel aufweist, wobei das (oder die) Lösungsmittel 0,5 bis 20 Gew.% und vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.%, bezogen auf
20 das Gesamtgewicht des Mittels, ausmacht (ausmachen).
18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Fettamid und insbesondere das Mono- oder Diethanolamid von Koprasäurederivaten, Laurinsäure oder Oleinsäure in einer
25 Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.% enthält.
19. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 50 Gew.% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.% mindestens eines grenzflächenaktiven Mittels enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht
30 des Mittels.
20. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19, da-
35 durch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Verdickungs-

- 1 mittel in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gew.% und
vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% enthält, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Mittels.
- 5 21. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20, da-
durch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Adjuvans
enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend
aus Antioxidantien, Parfüms, Sequestriermitteln, film-
bildenden Produkten, Behandlungsmitteln, Dispergiermit-
10 teln, Haarkonditionierungsmitteln, Konservierungsmitteln
und opakmachenden Mitteln.
22. Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß sein pH zwischen 4 und 10,5
15 und zwischen vorzugsweise 6 und 10 liegt.
23. Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer verdickten
oder gelierten Flüssigkeit, einer Creme oder eines
20 Schaumaerosols vorliegt.
24. Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesonde-
re für Humanhaare, dadurch gekennzeichnet, daß man auf
Keratinfasern ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis
25 23 während 3 bis 60 Minuten einwirken läßt, daß man
spült, daß man gegebenenfalls wäscht und erneut spült und
daß man die Keratinfasern trocknet.
25. Verfahren nach Anspruch 24, worin das eingesetz-
30 te Färbemittel mindestens eine Oxidationsbase enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß man zum Anwendungszeitpunkt
eine ausreichende Menge Oxidationsmittel zum eingesetz-
ten Färbemittel gibt.

- 1 26. Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesondere
für Humanhaare, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die
Keratinfasern ein Mittel nach einem der Ansprüche 1
bis 8 und 15 bis 23 aufbringt und daß man dann trocknet,
5 ohne vorher zu spülen.

10

15

20

25

30

35

PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER DR. WERNER KINZEBACH
DR. ING. WOLFRAM BÜNTE (1938-1976)

. 8 .

3528882

REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER
POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

PATENTANWÄLTE
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM
EUROPÄISCHEN PATENTAMT
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON: (089) 2 71 65 83
CABLES: PATMONDIAL MÜNCHEN
TELEX: 05215208 ISAR D
TELEKOP: (089) 271 60 63 (GR. II + III)
BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40

UNSERE AKTE: M/26 142
OUR REF:

BETREFF:
RE

Färbemittel für Keratinfasern und Färbeverfahren unter
Verwendung dieser Mittel

POSTANSCHRIFT: D-8000 MÜNCHEN 43, POSTFACH 780

1 Die Erfindung betrifft ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für lebende Humanhaare, das mindestens einen N-substituierten 2-Nitro-p-phenylendiamin-Direktfarbstoff enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Färbeverfahren unter Einsatz dieser Mittel.

5 Bekanntlich können Nitro-p-phenylendiamine und deren Substitutionsprodukte in Färbemitteln zum Färben von Keratinfasern eingesetzt werden.

10 Diese Farbstoffen führen zu einer Direktfärbung (auch semi-permanente Färbung genannt) der Haare. Sie können auch in Oxidationsfärbemitteln eingesetzt werden, damit man zusammen mit dem Oxidationsfarbstoff komplementäre Reflexe und reflexreiche Nuancen erhält.

15 Beim Haarfärben sind die blauen, roten, malvenfarbenen und violetten Töne als Bestandteile zur Erzielung der gewünschten Farbtöne erforderlich. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, als Direktfarbstoffe zum Haarfärben Derivate von 2-Nitro-p-phenylendiamin einzusetzen, deren Aminogruppe in 4-Stellung mono- oder disubstituiert ist, wobei aber die Aminogruppe in 1-Stellung monosubstituiert sein kann, wobei der aromatische Cyclus an den übrigen Stellungen gegebenenfalls substituiert ist.

20 Diese klassischen Derivate von 2-Nitro-p-phenylendiamin sind sehr häufig in Wasser nicht ausreichend löslich oder dispergierbar. Dies stellt beim Haarfärben einen wesentlichen Nachteil dar, wenn man dunkle Nuancen erzielen möchte. Ist nämlich der Farbstoff im Färbemilieu nicht ausreichend solubilisiert, dann führt dies zu Unregelmäßigkeiten in der Färbung. Außerdem läuft man Ge-

- 1 fährt, daß die erhaltenen Färbungen schwächer als gewünscht sind. Enthalten Färbeformulierungen beispielsweise einen hohen Farbstoffgehalt, damit man bunte Nuancen erzielen kann, oder sind die Träger nur wenig solubilisierend, dann kann es geschehen, daß die Farbstoffe
5 auskristallisieren, im Färbebad verbleiben und nicht auf das Haar aufziehen.

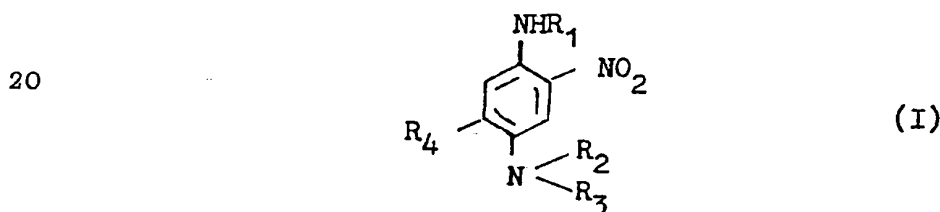
- Die Färbepreparate, die ausgehend von 2-Nitro-p-phenylen-
10 diamin-Derivaten hergestellt wurden, deren Aminogruppe in 4-Stellung mono- oder disubstituiert ist und deren Aminogruppe in 1-Stellung gegebenenfalls monosubstituiert sein kann, wobei der aromatische Cyclus an den übrigen
15 Stellungen gegebenenfalls substituiert ist, genügen somit bis heute nicht den Anforderungen, die an eine gute Färbung gestellt werden.

- Es wurde nun überraschend gefunden, daß man durch Einverleiben eines Xanthinderivats in ein Färbemittel, das mindestens einen roten, malvenfarbenen, blauen oder violetten Nitro-Direktfarbstoff enthält, welcher aus einem 2-Nitro-p-phenylendiamin besteht, dessen Aminogruppe in 4-Stellung durch niedrige Alkyl- oder Hydroxyalkylreste
20 mono- oder disubstituiert ist und dessen Aminogruppe in 1-Stellung gegebenenfalls durch einen niedrigen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest monosubstituiert ist, wobei der aromatische Cyclus in der p-Stellung zur NO₂-Gruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, die Löslichkeit des
25 oder der roten, malvenfarbenen, blauen oder violetten Nitro-Direktfarbstoffe erhöhen kann. Dies beruht auf einem Co-Solubilisierungsphänomen.
30

- Die erfindungsgemäßen Färbemittel besitzen somit den Vorteil, daß sie die mögliche Färbekraft des Nitro-
35 Direktfarbstoffs aus der Reihe der oben aufgeführten, substituierten 2-Nitro-p-phenylendiamine besser ausnutzen können.

- 1 In der Tat kann durch die Zugabe des Co-Solubilisierungsmittels vermieden werden, daß die Nitro-Direktfarbstoffe aus der Reihe der 2-Nitro-p-phenylendiamine in Färbeformulierungen, die an diesen Farbstoffen reich
5 sind, oder in Färbeformulierungen, die einen wenig solubilisierenden Träger enthalten, auskristallisieren. Das im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzte Co-Solubilisierungsmittel besitzt außerdem den Vorteil, daß es ungefärbt ist und folglich die ursprünglich gewünschten
10 Nuancen nicht verändert, die sich aus der Kombination mehrerer Farbstoffe mit unterschiedlichen Farben ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in
15 einem geeigneten Träger mindestens einen Nitro-Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendiamin-Reihe der Formel (I)



25 worin

R₁ ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

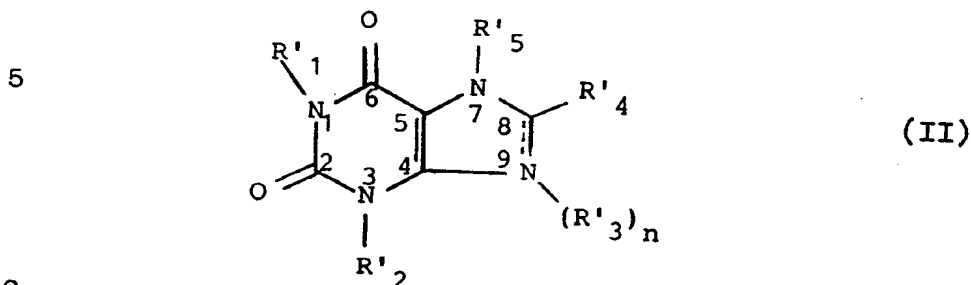
R₂ einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

30 R₃ ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₄ ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Halogengruppe bedeutet,

35 wobei, falls R₄ nicht für ein Wasserstoffatom steht, R₃ ein Wasserstoffatom darstellt, in freier Form oder in Form eines Salzes enthält,

- 1 das dadurch gekennzeichnet ist, daß es ferner mindestens ein Xanthinderivat der folgenden allgemeinen Formel (II)



worin

- n für 0 oder 1 steht;
- 11 R'1 und R'2 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Niedrighydroxyalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- R'3 ein Wasserstoffatom darstellt;
- 12 R'4 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Niedrigalkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet,
- wobei R'4 außerdem eine Oxogruppe bedeuten kann, wenn
- 2 R'1 = R'2 = R'5 = H und n = 1 sind,
- R'5 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Niedrigmono- oder -polyhydroxyalkylrest, eine N-(2'-Hydroxy-ethyl)-N-methyl-3-amino-2-hydroxypropyl-Kette, eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch einen
- 3 Heterocyclus mit zwei identischen Heteroatomen, wie Stickstoff, oder mit zwei verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und insbesondere durch eine 1-Piperidinoethyl-, 1-Piperazinoethyl-, 4-Morpholinomethyl- oder 4-Morpholinoethylgruppe substituiert ist,
- 3 eine Essigsäuregruppe oder eine Propan-3-sulfonsäuregruppe bedeutet; und

1
5 R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 und R'_5 nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen können, umfaßt, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entweder in freier Form oder in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vorliegen.

10 Als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) setzt man in den erfindungsgemäßen Färbemitteln vorzugsweise Theophyllin, Koffein, 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin und Harnsäure ein.

15 Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), deren Löslichkeit aufgrund der Anwesenheit der Verbindung der Formel (II) erhöht werden kann, kann man nennen:

- (a) die Verbindung, worin $R_1 = \text{Methyl}$, $R_2 = R_3 =$
20 β -Hydroxyethyl und $R_4 = \text{H}$;
(b) die Verbindung, worin $R_1 = R_3 = \text{Methyl}$, $R_2 =$
 β -Hydroxyethyl und $R_4 = \text{H}$;
(c) die Verbindung, worin $R_1 = R_2 = R_3 = \beta$ -Hydroxyethyl und $R_4 = \text{H}$;
25 (d) die Verbindung, worin $R_1 = R_3 = \text{H}$, $R_2 = \beta$ -Hydroxyethyl und $R_4 = \text{Methyl}$;
sowie die entsprechenden Säuresalze.

Zur Erläuterung sind in der nachfolgenden Tabelle die
30 Löslichkeitsgrenzen bei 18°C eines Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart einer gleichbleibenden Menge mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) aufgeführt, wobei diese Löslichkeitsgrenzen in der folgenden Zusammensetzung bestimmt wurden:

35

BAD ORIGINAL

- 1 Verbindung der Formel (II) $\cdot 14 \cdot$ y g
Verbindung der Formel (I) x g
Ethylenglykol-monoethylether 10 g
2-Amino-2-methyl-1-propanol, q.s.p. pH 9,6
5 Wasser q.s.p. 100 g

x ist die maximale Menge des untersuchten Farbstoffs der allgemeinen Formel (I), die man in dem so definierten Träger lösen kann.

10

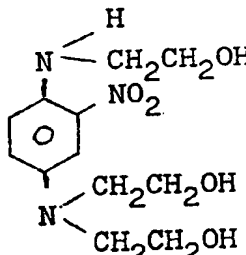
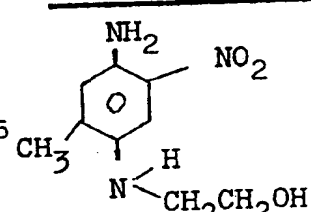
- Zur Bestimmung der Löslichkeiten verfährt man wie folgt: Man dispergiert einen großen Überschuß des Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) mit y g der Verbindung der allgemeinen Formel (II) in der oben beschriebenen kosmetischen Basis. Die Zusammensetzung läßt man 15 min bei 60°C (Wasserbad) stehen, kühlt dann mit Hilfe von Umgebungsluft unter Rühren während 30 min ab, wobei man sicherstellt, daß die Raumtemperatur oberhalb 18°C liegt. Nach Ablauf der 30 min gibt man die Zusammensetzung in einen bei 18°C gehaltenen Behälter. Die Zusammensetzung muß dort mindestens 48 h verweilen. Nachdem man sie aus dem Behälter herausgenommen hat, filtriert man die Zusammensetzung unmittelbar. Die gesammelten Filtrate analysiert man anschließend chromatographisch mittels HPLC, um den Farbstoffgehalt zu bestimmen.

30

35



7. 15.

1	Farbstoff der Formel (I)	Löslichkeitsgrenzen des Farbstoffes der Formel (I)			
		allein	zusammen mit Verb. der Formel (II), y = 1,5 g		
5		A	B	C	
10		0,74%	1,90% (2,57) ⁺	1,69% (2,28) ⁺	1,45% (1,96) ⁺
15		0,07%	0,41% (5,86) ⁺	0,19% (2,71) ⁺	0,24% (3,43) ⁺

A = Koffein

20 B = Theophyllin

C = 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin

25 ⁺ = die in Klammern angegebene Zahl zeigt die Löslichkeitsverbesserung des Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart der Verbindung der allgemeinen Formel (II). So ist z.B. der Farbstoff der Formel (I): 1-N-(β-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-N',N'-(bis-β-hydroxyethyl)aminobenzol 2,57 Mal löslicher in dem zuvor genannten Träger, wenn die Koffeinemenge in dem Träger von 0 auf 1,5 g zunimmt.

30

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere beschrieben in den FR-PSen 1 101 904, 1 411 124, 1 454 313 und 1 454 314 sowie in der US-PS 3 168 442 und in der FR-Patentanmeldung 81-19 393.

35

THIS PAGE BLANK (USFIC)

- 1 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind dem Fachmann gut bekannt.

- Nach den bevorzugten Ausführungsformen ist (sind) die
5 Verbindung(en) der allgemeinen Formel (I) (und/oder die entsprechenden Salze) im erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.% vorhanden, ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
10 Die Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II) (und/oder die entsprechenden Salze) ist (sind) im erfindungsgemäßen Mittel in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.% und vorzugsweise von 0,3 bis 3 Gew.% vorhanden, ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht
15 des Mittels.

- Die erfindungsgemäßen Färbemittel können neben den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II), die in freier Form oder in Form eines Salzes vorliegen, außerdem enthalten:

- 20 (1) Oxidationsbasen, wie p-Phenylendiamine, p-Aminophenole und heterocyclische Basen;
(2) einen oder mehrere Kuppler, die zur Klasse der m-Phenylendiamine, m-Aminophenole und m-Phenole
25 oder auch zu den heterocyclischen Kupplern gehören, wenn das Mittel mindestens eine Oxidationsbase enthält;
(3) o-Phenylendiamine und o-Aminophenole, die gegebenenfalls am Kern oder an den Aminfunktionen Substituenten aufweisen, oder auch o-Diphenol;
30 (4) Farbstoff-Präkursoren der Benzolreihe, die am Kern mindestens drei Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Methoxy- oder Aminogruppen;
(5) Farbstoff-Präkursoren der Naphthalinreihe;
35 (6) Leucoderivate von Indoanilinen, Indophenolen oder Indoaminen;

- 1 (7) Nitro-Direktfarbstoffe, die sich von denen
der allgemeinen Formeln (I) und (II) unterscheiden;
(8) nicht-nitrierte Direktfarbstoffe, wie z.B.
Azo- und Anthrachinon-Farbstoffe.

5 Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außerdem als geeigneten Träger Wasser und/oder organische Lösungsmittel enthalten, die kosmetisch verträglich sind. Dazu zählen insbesondere Alkohole, wie Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Benzylalkohol und Phenylethylalkohol, oder Glykole oder Glykoether, wie z.B. Ethylenglykol und dessen Monomethyl-, Monoethyl- und Monobutylether, Propylenglykol, Butylenglykol, Dipropylenglykol sowie die Alkylether von Diethylenglykol, wie z.B. der Monoethylether oder Monobutylether von Diethylenglykol. Diese Lösungsmittel sind in Konzentrationen von 0,5 bis 20 Gew.% und vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

20 Zu dem erfindungsgemäßen Mittel kann man auch Fettamide zugeben, wie die Mono- und Diethanolamide von Koprsäurederivaten, von Laurinsäure oder von Oleinsäure; diese sind in Konzentrationen von 0,05 bis 10 Gew.% vorhanden.

25 Zum erfindungsgemäßen Mittel kann man auch anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere, grenzflächenaktive Mittel sowie deren Mischungen geben. Die grenzflächenaktiven Mittel sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 50 Gew.% und vorteilhafterweise von 1 bis 20 Gew.% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

30 Als grenzflächenaktive Mittel kann man insbesondere die anionischen grenzflächenaktiven Mittel nennen, welche

- 1 entweder allein oder in Mischung eingesetzt werden,
insbesondere zusammen mit den Alkalisalzen, Magnesium-
salzen, Ammoniumsalzen, Aminsalzen oder Alkanolamin-
salzen der folgenden Verbindungen:
- 5 Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamidsulfa-
te, die gegebenenfalls ethoxyliert sind, Alkylsulfonate,
Alkylamidsulfonate, α -Olefinsulfonate;
Alkylsulfoacetate;
- Die Alkylreste dieser Verbindungen besitzen eine lineare
- 10 Kette mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

In Form der obigen Salze kann man auch Fettsäuren, wie
Laurin-, Myristin-, Olein-, Ricinol-, Palmitin- und
Stearinsäure, Säuren von Kopraöl oder hydriertem Kopra-
15 öl und Carbonsäuren von Polyglykolethern einsetzen.

Als kationische, grenzflächenaktive Mittel kann man ins-
besondere Fettaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, wie
die Chloride und Bromide von Alkyldimethylbenzylammoni-
20 um, Alkyltrimethylammonium, Alkyldimethylhydroxyethyl-
ammonium und Dimethyldialkylammonium, Alkylpyridinium-
salze und Imidazolinderivate nennen. Die Alkylgruppen
der genannten quaternären Ammoniumderivate sind lang-
kettige Gruppen mit vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoff-
25 atomen.

Als Verbindungen mit kationischem Charakter kann man auch
die Aminoxide nennen.

30 Von den amphoteren, grenzflächenaktiven Mitteln, die man
einsetzen kann, kann man nennen: Alkylamino-(mono- und
di)-propionate, Betaine, wie Alkylbetaine, N-Alkylsulfo-
betaine und N-Alkylaminobetaine, wobei der Alkylrest 1
bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und Cycloimidinium-
35 verbindungen, wie Alkylimidazoline.

- 1 Als nicht-ionische, grenzflächenaktive Mittel, die man gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzen kann, kann man nennen: die Kondensationsprodukte eines Monoalkohols, eines Alkylphenols, eines Amids oder
- 5 eines α -Diols mit Glycidol, wie die gemäß den FR-PSen 2 091 516, 2 169 787 und 2 328 763 hergestellten Verbindungen;

Verbindungen der Formel



- worin R einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, m für eine ganze Zahl von 1 bis 10 (Grenzen einschließlich) steht;
- 15 die Alkohole, Alkylphenole oder Fettsäuren, die polyethoxyliert oder polyglyceriliert sind und eine lineare Fettkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen; die Kondensate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Fettalkoholen; die mit mindestens 5 Mol Ethylenoxid polyethoxylierten Fettamide und die polyethoxylierten Fettamine.

- 20 Die Verdickungsmittel, die man zum erfindungsgemäßen Mittel geben kann, sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Natriumalginat, Gummiarabikum, Guargummi, Cellulosederivaten, wie Methylcellulose,
- 25 Hydroxyethylcellulose und Hydropropylmethylcellulose, Natriumsalz von Carboxymethylcellulose und Polymere von Acrylsäure; man kann auch anorganische Verdickungsmittel, wie Bentonit, verwenden.

- 30 Diese Verdickungsmittel verwendet man entweder allein oder in Mischung. Sie sind vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.% und vorteilhafterweise in einem Anteil von 0,5 bis 3 Gew.% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- 1 Die erfindungsgemäßen Färbemittel können derart formuliert sein, daß sie einen sauren, neutralen oder alkalischen pH-Wert besitzen. Der pH kann zwischen 4 und 10,5 und vorzugsweise zwischen 6 und 10 liegen. Als alkalisch-
- 5 machende Mittel, die man verwenden kann, kann man die Alkanolamine und die Alkali- oder Ammoniumhydroxide und -carbonate nennen. Zu den verwendbaren Säuren zählen Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Citronensäure.
- 10 Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außerdem verschiedene, übliche Adjuvantien enthalten. Dazu zählen beispielsweise Antioxidantien, Parfüms, Sequestrieremittel, filmbildende Produkte und Pflegemittel, Dispergier-
- 15 mittel, Haarkonditionierungsmittel, Konservierungsmittel, opakmachende Mittel sowie alle anderen üblicherweise in der Kosmetik eingesetzten Adjuvantien.
- Die erfindungsgemäßen Färbemittel können in verschiedenen Formen vorliegen, die gewöhnlich zum Färben von
- 20 Haaren eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise verdickte oder gelierte Flüssigkeiten, Cremes und Schaum-aersole. Sie können auch in jeder anderen zur Durchführung einer Färbung von Keratinfasern geeigneten Form
- 25 vorliegen.
- Enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine Oxidationsbase, dann vermischt man es zum Zeitpunkt der Anwendung mit Oxidationsmitteln, wie Alkaliperoxiden und
- 30 -persalzen, z.B. Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Natriumperborat, Natriumpercarbonat und Harnstoffperoxid.
- Gegenstand der Erfindung ist auch ein neues Verfahren
- 35 zum Färben von Keratinfasern und insbesondere Humanhaa-

- 1 ren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das oben definierte Färbemittel auf trockene oder feuchte Keratinfasern einwirken läßt. Man kann dabei die erfindungsgemäßen Mittel als nicht zu spülende Lotionen einsetzen,
- 5 falls die Mittel keinen Oxidationsfarbstoff enthalten; dies bedeutet, daß man die erfindungsgemäßen Mittel auf Keratinfasern aufträgt und dann ohne vorheriges Spülen trocknet.
- 10 Bei den anderen Anwendungsformen trägt man die erfindungsgemäßen Mittel auf die Keratinfasern auf, läßt 3 bis 60 min und vorzugsweise 5 bis 45 min einwirken, spült dann, wäscht gegebenenfalls, spült erneut und trocknet.
- 15 Die erfindungsgemäßen Färbemittel kann man auf natürliche oder gefärbte Haare, die gegebenenfalls dauergewellt sind, oder auf stark oder leicht entfärbte und gegebenenfalls dauergewellte Haare auftragen.
- 20 Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert.

B e i s p i e l 1

Man stellt folgendes Mittel her:

25	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-N',N'-(bis- β -hydroxyethyl)-aminobenzol	<u>g</u> 1,8
	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-N'-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,1
	2-Methoxy-1-N-(β -hydroxyethyl)-amino-4-nitrobenzol	0,1
30	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenoxyethanol	0,1
	1-Amino-2-nitro-4-N-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,3
	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,6
35	Koffein	1,6

3528882

14

.22.

- | | | |
|---|---|-----------------|
| 1 | Laurinsäure-diethanolamid | <u>g</u>
2,5 |
| | Laurinsäure | 1,5 |
| | Laurinalkohol mit 40 Mol Ethylenoxid | 3,0 |
| | 2-Ethoxyethanol | 5,0 |
| 5 | Hydroxyethylcellulose (Natrosol 250 HHR von Hercules) | 0,1 |
| | 2-Amino-2-methyl-1-propanol q.s.p. pH 9,5 | |
| | entsalztes Wasser q.s.p. | 100 |
- 10 Man läßt dieses Mittel 30 min auf kastanienbraune Haare einwirken. Nach Spülen und Trocknen erhält man eine braune, purpurviolette Färbung.

B e i s p i e l 2

- | | | |
|----|---|----------|
| 15 | Man stellt folgendes Mittel her: | <u>g</u> |
| | 1-N-Methylamino-2-nitro-4-N'-methyl-N'-(β-hydroxyethyl)-aminobenzol | 0,3 |
| | 2-Amino-4-methyl-5-N-(β-hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol | 0,2 |
| 20 | [4-N-(β-Hydroxyethyl)-amino-3-nitro]-phenoxyethanol | 1,0 |
| | 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin | 0,9 |
| | Nonylphenol mit 9 Mol Ethylenoxid | 8,0 |
| | Öleinsäure-diethanolamid | 2,0 |
| | 2-Butoxyethanol | 10,0 |
| 25 | Hydroxypropylcellulose (Klucel G von Hercules) | 0,15 |
| | 2-Amino-2-methyl-1-propanol q.s.p. pH 9,0 | |
| | entsalztes Wasser q.s.p. | 100 |
- Man läßt dieses Mittel 20 min auf helle, kastanienbraune
- 30 Haare einwirken. Man spült und trocknet und erhält eine rote, kupferfarbene Färbung.

B e i s p i e l 3

Man stellt folgendes Mittel her:

15 . 23 .

3528882

1	1,4-Diaminobenzol	<u>g</u> 0,2
	1-Amino-4-hydroxybenzol	0,1
	1-Methyl-4-methyl-3-hydroxybenzol	0,05
	2-Amino-4-methyl-5-N-(β-hydroxyethyl)-	
5	amino-nitrobenzol	0,25
	7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin	1,5
	Gemisch aus Cetyl- und Stearylalkohol (50/50)	18,0
	2-Octyldodecanol	3,0
	Cetyl-stearylalkohol mit 15 Mol Ethylenoxid	3,0
10	Ammoniumlaurylsulfat	12,0
	Natriumbisulfit (mit 35°B)	2,0
	Ammoniak (mit 22°B) (21,6%)	10,0
	entsalztes Wasser q.s.p.	100

- 15 Diese Creme verdünnt zum Zeitpunkt der Anwendung mit dem
1,5fachen ihres Gewichts mit einer oxidierenden Milch
mit 6% Wasserstoffperoxid. Nach dem Mischen läßt man die
erhaltene, neue Creme 30 min auf hell-kastanienbraune
Haare einwirken. Nach Spülen und anschließendem Shampoo-
nieren trocknet man die Haare. Man erhält eine mahagoni-
20 farbene, dunkelblonde Färbung.

B e i s p i e l 4

Man stellt folgendes Mittel her:

	2-Amino-4-chlor-5-N-(β-hydroxyethyl)-	<u>g</u>
25	amino-nitrobenzol	0,6
	[4-N-(β-Hydroxyethyl)-amino-3-nitro]-phenyl-	
	β,γ-dihydroxypropylether	0,4
	1-N-Methylamino-2-nitro-4-N',N'-(bis-β-	
	hydroxyethyl)-amino-benzol	0,15
	1-N-(β-Methoxyethyl)-amino-4-aminobenzol-	
30	dihydrochlorid	0,4
	(2,4-Diamino)-phenoxyethanol-dihydrochlorid	0,05
	1,4-Dihydroxybenzol	0,15
	1-Amino-3-hydroxybenzol	0,1
	1,3-Dihydroxybenzol	0,25
35	Theophyllin	1,6

16 24

3528882
g

1	Oleinalkohol, mit 2 Mol Glycerin glyceriniert	5,0
	Oleinalkohol, mit 4 Mol Glycerin glyceriniert	5,0
	Oleinsäure	5,0
5	Oleindiethanolamid	12,0
	Oleindiethanolamin	5,0
	Ethanol	10,0
	2-Ethoxyethanol	12,0
	Ethylendiamin-tetraessigsäure	0,2
10	Ammoniak (mit 22°B) (21,6%)	10,2
	Natriumbisulfit (mit 35°B)	1,3
	entsalztes Wasser q.s.p.	100

15 Diese Flüssigkeit verdünnt man zum Zeitpunkt der Anwendung mit einem gleichen Gewicht 6%igem Wasserstoffperoxid. Das erhaltene Gel läßt man 30 min auf kastanienbraune Haare einwirken. Die nach Spülen, Shampooieren und Trocknen erhaltene Nuance ist hellbraun-purpurnviolett.

20

B e i s p i e l 5

Man stellt folgendes Mittel her:

		<u>g</u>
	1-N-Methylamino-2-nitro-4-N',N'-bis-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	1,1
25	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[N'-methyl-N'-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,1
	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,6
	2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol	0,05
30	Theophyllin	1,5
	Nonylphenol mit 9 Mol Ethylenoxid	8,0
	Laurinsäure-diethanolamid	2,0
	2-Butoxyethanol	10,0
	Hydroxypropylcellulose (Glucel G von	
35	Hercules)	0,15

17 . 25.

3528882

- 1 Monoethanolamin q.s.p. pH 9,5
entsalztes Wasser q.s.p.

100 g

- Man trägt diese Flüssigkeit auf kastanienbraune Haare
5 auf und läßt 20 min einwirken; anschließend spült und
trocknet man. Man erhält eine aschfarbene Färbung.

10

15

20

25

30

35